

2,3-DIARYLQUINONE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9077743
Publication date: 1997-03-25
Inventor(s): KATSUMURA SHIGEO; YOSHIDA SEIGO; KUBO HIROAKI; SAIGA TETSUYUKI
Applicant(s):: DAISO CO LTD
Requested Patent: JP9077743
Application Number: JP19950234278 19950912
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D207/335 ; C07D209/12 ; C07D333/08 ; C07D333/60 ; C07D403/08 ; C07D409/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a 2,3-diarylquinone having both light response function and electric response function and sufficiently large change in oxidation-reduction potential by a photoreaction.

SOLUTION: This compound is shown by formula I (R1 and R2 are each an alkyl or CH=CH-CH=CH and form a naphthoquinone ring; R3 and R5 are each H, an alkyl, a trialkylsilyl, cyano, etc.; X1 and X2 are each O, S, N, etc.) such as 2,3-bis(3-thienyl)naphthoquinone. The compound is obtained by reacting a 2,3-dihalogenated quinone of formula II (Y is Br, I or Cl) with an aryl metal compound of formula III [X is O, S, N, etc.; Z is Sn(n-Bu)₃, B(OH)₂ or MgBr].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-77743

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 7 D 207/335
 209/12
 333/08
 333/60
 403/08

識別記号 庁内整理番号
 207

F I
 C 0 7 D 207/335
 209/12
 333/08
 333/60
 403/08

技術表示箇所
 207

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-234278

(22)出願日 平成7年(1995)9月12日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年3月13日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第69春季年会
 1995年講演予稿集▲II▼」に発表

(71)出願人 000108993

ダイソーリ株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号(72)発明者 勝村 成雄
 兵庫県宝塚市平井山荘12-10(72)発明者 吉田 誠吾
 兵庫県尼崎市南武庫之荘2-33-26(72)発明者 久保 浩昭
 大阪府大東市深野5-18-32(72)発明者 雜賀 哲行
 神奈川県横浜市港南区笠下2-21-4

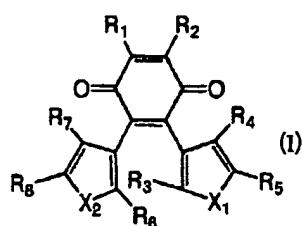
(54)【発明の名称】 2, 3-ジアリールキノン及びその製法

(57)【要約】

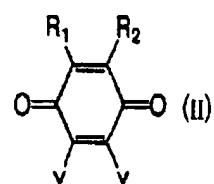
【課題】 光応答機能と電気応答機能を合わせ持ち、しかも光反応による酸化還元電位の変化が十分大きな化合物とその製造法を得る。

【解決手段】 上記機能を有する式(I)で示される2, 3-ジアリールキノンが、金属触媒を用いたアリール-アリールカップリングにより式(II)及び式(III)で表される化合物から得られる。

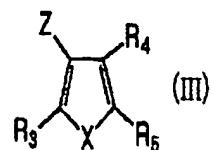
【化1】



【化2】



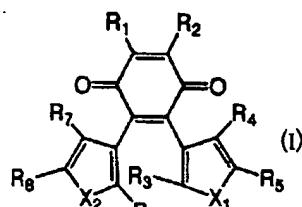
【化3】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式(I)で示される2,3-ジアリールキノン。

【化 1】



(R₁ 及びR₂は同一若しくは異なってアルキル基であるか、又は-CH=CH-CH=CH-でキノン環の二重結合を含みナフトキノン環を形成してもよい。R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈は各々独立して水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基、又はシアノ基を表す。又はR₄、R₅、及びR₇、R₈はそれぞれ-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含み環形成してもよい。X₁及びX₂は同一若しくは異なって酸素、硫黄、又は窒素を表し、窒素の場合には水素を有するか、又はその水素がアルキル基、トリアルキルシリル基、又はトシル基で置換されていてもよい。)

【請求項 2】 R₁ 及びR₂は同一若しくは異なってメチル基若しくはエチル基であるか、又は-CH=CH-CH=CH-でキノン環の二重結合を含みナフトキノン環を形成しており、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈は各々独立して水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1から5よりなる同一若しくは異なるアルキル基を有するトリアルキルシリル基、又はシアノ基であるか、又はR₄、R₅、若しくはR₇、R₈はそれぞれ-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含み環形成しており、X₁及びX₂は同一若しくは異なって酸素、硫黄、又は窒素を表し、窒素の場合には水素を有するか、又はその水素がメチル基、エチル基、炭素数1から5よりなる同一若しくは異なるアルキル基を有するトリアルキルシリル基、又はトシル基で置換されている請求項1記載の化合物。

【請求項 3】 R₁ 及びR₂は同一若しくは異なってメチル基若しくはエチル基であるか、又は-CH=CH-CH=CH-でキノン環の二重結合を含みナフトキノン環を形成しており、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈は各々独立して水素原子、メチル基、エチル基、メチル基若しくはエチル基よりなる同一若しくは異なるアルキル基を有するトリアルキルシリル基、又はシアノ基であるか、又はR₄、R₅、若しくはR₇、R₈はそれぞれ-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含み環形成しており、X₁及びX₂は同一若しくは異なって酸素、硫黄、又は窒素を表し、窒素の場合には水素を有するか、又はその水素がメチル基、エチル基、炭素数1から4よりなる同一若しくは異なるアルキル基を有するトリアルキルシリル基、又はトシル基で置換されている請求項1記載の化合物。

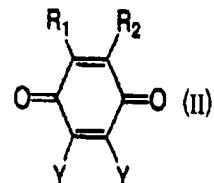
【請求項 4】 R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈の何れか一つ以上がトリアルキルシリル基であるか、又はX₁若しくはX₂の

何れか一つ以上が窒素であり、一つ以上の窒素にトリアルキルシリル基を有する請求項1記載の化合物。

【請求項 5】 X₁又はX₂の何れか一つ以上が窒素であり、一つ以上の窒素にトシル基を有する請求項1記載の化合物。

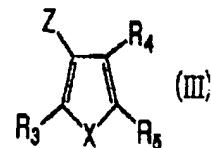
【請求項 6】 請求項1に示される2,3-ジアリールキノンの製造法であって、次式(II)で示される2,3-ジハロゲン化キノンと、次式(III)で示されるアリール金属化合物とを反応させることからなる2,3-ジアリールキノンの製造法。

【化 2】



(R₁ 及びR₂は同一又は異なってアルキル基であるか、あるいは-CH=CH-CH=CH-でキノン環の5位、6位二重結合を含みナフトキノン環を形成してもよい。Yは奥素、ヨウ素、塩素原子を表す。)

【化 3】



(R₃、R₄、R₅は式(I)中に示されるR₃、R₄、R₅、あるいは、R₆、R₇、R₈とおなじ置換基で、各々独立して水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基、あるいはシアノ基を表す。また、R₄、R₅は-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含め環形成してもよい。X1は酸素、硫黄、窒素を表し、窒素の場合には水素を有するか、あるいはアルキル基、トリアルキルシリル基、又はトシル基で置換されていてもよい。ZはSn(n-Bu)₃、B(OH)₂、又はMgBrを表す。)

【請求項 7】 請求項4に記載の2,3-ジアリールキノンのトリアルキルシリル基を酸、あるいはフッ素化合物により水素原子に置換する2,3-ジアリールキノンの製造法。

【請求項 8】 請求項5に記載の2,3-ジアリールキノンのトシル基をアルカリ処理により水素原子に置換する2,3-ジアリールキノンの製造法。

【請求項 9】 2,3-ジハロゲン化キノンとアリール金属化合物とを反応させる際にバラジウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及び鉄化合物から選ばれた一つ以上の化合物を触媒として使用する請求項6に記載の2,3-ジアリールキノンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、新規な2,3-ジアリールキノンおよびその製法に関するものである。さ

らに詳しくは、この発明は、光反応と電気化学反応の両者の反応を示し光-電気機能材料として有用な2,3-ジアリールキノンおよびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光照射により吸収スペクトルが変化する化学物質は光応答性色素として光記録に利用しようと試みられている。光により可逆的に吸収スペクトルが変化するホトクロミック色素は書き換え可能型光記録材料として、光により不可逆に吸収スペクトル変化を示す光応答性色素も追記型光記録材料として検討されている。例えば、ホトクロミック化合物として特開昭61-263935号公報、特開平3-135977号公報、及び特開平3-14538号公報に示されるジアリールエテン類がある。一方、電気刺激により酸化還元応答を示す化学物質はエレクトロクロミック化合物と呼ばれ、電気的情報の記録、表示に利用される電気応答性化合物である。光応答機能と電気応答機能を合わせ持つ化合物を情報の記録、変換に用いることにより、光信号を電気信号に、あるいは、電気信号を光信号に変換することが期待される。

【0003】

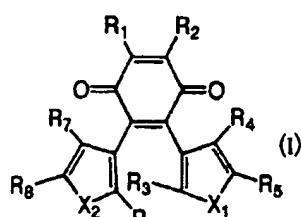
【発明が解決しようとする課題】光応答機能と電気応答を示す化合物として光応答性のアゾ基を持つ電気応答性アントラキノン類が特開昭63-68553号公報が示されている。しかしながら、Molecular Crystals and Liquid Crystals, 246巻, 319頁(1994)に示されるているようにアゾ部位の光反応による酸化還元電位の変化はあるが、その変化は大きくなく、光信号を電気信号に変換する機能は十分でなかった。そこで、この発明は光応答機能と電気応答機能を合わせ持ち、しかも光反応による酸化還元電位の変化が十分大きな化合物とその製造法を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】この発明は上記の課題を解決するものとして、キノン環の2、3位に二つの複素芳香環置換基を有する2,3-ジアリールキノンとその製造法を提供するものである。即ち、本発明は、次式(I)で表される2,3-ジアリールキノンを提供する。

【0005】

【化4】



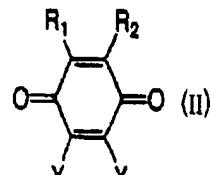
【0006】式(I)中、R₁ 及びR₂は同一若しくは異なってアルキル基であるか、又は-CH=CH-CH=CH-でキノン環の二重結合を含みナフトキノン環を形成してもよい。

R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈は各々独立して水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基、又はシアノ基を表す。

又はR₄, R₅、及びR₇, R₈はそれぞれ-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含み環形成してもよい。X₁ 及びX₂は同一若しくは異なって酸素、硫黄、又は窒素を表し、窒素の場合には水素を有するか、又はその水素がアルキル基、トリアルキルシリル基、又はトシリル基で置換されていてもよい。そして、本発明は、上記式(I)の2,3-ジアリールキノンの製造法であって、次式(II)

【0007】

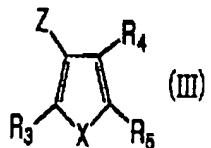
【化5】



【0008】(式(II)中、R₁ 及びR₂は同一又は異なってアルキル基であるか、あるいは-CH=CH-CH=CH-でキノン環の5位、6位二重結合を含みナフトキノン環を形成してもよい。Yは臭素、ヨウ素、塩素原子を表す。)で表される2,3-ジハロゲン化キノンを、次式(III)

【0009】

【化6】



【0010】(R₃, R₄, R₅は式(I)中に示されるR₃, R₄, R₅、あるいは、R₆, R₇, R₈とおなじ置換基で、各々独立して水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基、あるいはシアノ基を表す。また、R₄, R₅は-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含め環形成してもよい。Xは酸素、硫黄、窒素を表し、窒素の場合には水素を有するか、あるいはアルキル基、トリアルキルシリル基、又はトシリル基で置換されていてもよい。ZはSn(n-Bu)₃、B(OH)₃、又はMgBrを表す。)で表されるアリール金属化合物と反応させることからなる2,3-ジアリールキノンの製造法を提供する。

【0011】さらに詳しく説明すると、この発明の上記式(I)で表される2,3-ジアリールキノンのキノン部位は、ジアルキルベンゾキノン、または、ナフトキノンである。キノン部位がジアルキルベンゾキノンの場合にはR₁ 及びR₂は同一又は異なってメチル基あるいはエチル基が好ましい。また、アリール基はR₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈が各々独立して水素原子、又はアルキル基、好ましくはメチル基若しくはエチル基、トリアルキルシリル基、シアノ基などであるばかりには、これらの置換基を有してもよいフラン、チオフェン、ピロールである。トリアルキルシリル基としては好ましくは炭素数1から5よりもなる同一若しくは異なるアルキル基、更に好ましくは同一若しくは異なってメチル基若しくはエチル基を有するトリアルキルシリル基が用いられる。

【0012】また、アリール基はR₄、R₅、および、R₇、R₈が-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含め環形成している場合には、メチル基、トリアルキルシリル基、シアノ基など置換基を有してもよいベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドールである。トリアルキルシリル基としてはトライメチルシリル基、またはt-ブチルジメチルシリル基が合成に最適である。ピロール、インドールの場合にはその窒素原子は水素原子を有するか、アルキル基、トリアルキルシリル基、トシリル基などで置換されていてもよい。水素原子と置換するアルキル基としてはメチル基あるいはエチル基が好ましい。トリアルキルシリル基としては、好ましくは炭素数1から5、更に好ましくは炭素数1から4よりなる同一若しくは異なるアルキル基を有するトリアルキルシリル基が用いられる。

【0013】式(I)はジハロゲン化されたジアルキルベンゾキノン、ナフトキノンで有り、その具体例としては2,3-ジプロモ-5,6-ジメチルベンゾキノン、2,3-ジヨウド-5,6-ジメチルベンゾキノン、2,3-ジクロロー-5,6-ジメチルベンゾキノン、2,3-ジプロモナフトキノン、2,3-ジヨウドナフトキノン、2,3-ジクロロナフトキノンなどが挙げられる。ジハロゲン化キノンは例えばJ. Am. Chem. Soc., 64巻, 528頁(1942)、J. Am. Chem. Soc., 66巻, 1077頁(1944)に示される方法によりキノンをハロゲン化して得られる。

【0014】式(III)のヘテロ5員環を有する金属化合物で、R₃、R₄、R₅は式(I)中に示されるR₃、R₄、R₅、あるいは、R₆、R₇、R₈とおなじ置換基で、各々独立して水素原子、あるいは、アルキル基、トライメチルシリル基、シアノ基、あるいは、R₄、R₅が-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含め環形成する。ヘテロ5員環はR₃、R₄、R₅がメチル基、トリアルキルシリル基、シアノ基である場合には、これらの置換基を有してもよいフラン、チオフェン、ピロール誘導体である。また、ヘテロ5員環のR₄、R₅が-CH=CH-CH=CH-で5員環の二重結合を含め環形成している場合には、メチル基、トリアルキルシリル基、シアノ基など置換基を有してもよいベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール誘導体である。ピロール誘導体、インドール誘導体の場合にはその窒素原子は水素原子を有するか、アルキル基、トリアルキルシリル基、トシリル基などで置換されていてもよい。Yは有機金属基であり、硼酸残基、ジブトキシ硼酸、ジメトキシ硼酸などの硼酸エステル残基、トリブチルスズ、トライメチルスズなどのトリアルキルスズ残基、あるいは、マグネシウムブロミド、マグネシウムクロリドなどのハロゲン化マグネシウム残基を示す。これらのアリール金属化合物は前駆体であるハロゲン化アリール化合物より常法により製造される。製造法の例としてはTetrahedron Letters, 35巻, 2405頁(1994)などが挙げられる。

【0015】式(II)の2,3-ジハロゲン化キノンと式(I)のアリール金属との反応によって、式(I)の目的とす

る2,3-ジアリールキノンを製造する。2,3-ジアリールキノンの二つのアリール基は同じアリール基を導入することも、反応を二段にすることにより2位と3位で別種のアリール基を導入して異なったアリール基を導入することも可能である。すなわち、一度に同種のアリール基を導入する場合には、式(III)の複素芳香環誘導体は式(I)の2,3-ジハロゲン化キノンに対して2~4等量用いて製造される。また、アリール基の種類を変える場合には反応を二段階とし、最初に式(III)の複素芳香環誘導体は式(II)の2,3-ジハロゲン化キノンに対して1~1.5等量用い一置換体とし、次に異なる式(III)の複素芳香環誘導体を1~1.5等量反応させて製造することができる。反応にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなど芳香族溶媒、ジメチルホルムアミドなどアミド系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレンなど塩素系溶媒、アセトニトリルなどニトリル系溶媒が好適である。

【0016】反応には触媒としてテトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム、トリスジベンジリデンアセトン)ニパラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(イソシアノ化t-ブチル)パラジウムなどのパラジウム化合物、ビス(アセチルアセトン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロ(2,2'-ビビリジン)ニッケル、ジクロロニッケル、ジクロロ(1,3-ビス(ジフェニルfosfin)プロパン)ニッケルなどのニッケル化合物、塩化コバルトなどコバルト化合物、又は塩化第二鉄など鉄化合物を用いることにより良い結果が得られる場合が多い。これらの触媒は式(I)で示される2,3-ジハロゲン化キノンに対し、0.01~10%の範囲で添加することが好ましい。

【0017】反応温度は20~150°Cであり、溶媒の還流条件で行なうことが更に好ましい。反応時間は通常30分から24時間以内に終了する。場合によっては乾燥空気、あるいは、チッ素、ヘリウム、アルゴンなど不活性ガス中で反応を行う必要がある。反応溶液を濃縮し、通常の処理によって精製して一般式(I)で示される2,3-ジアリールキノン系化合物を得ることができる。

【0018】2,3-ジアリールキノンのトリアルキルシリル置換基は酸、フッ素化合物により水素原子に置換される。塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸類、トリブチルアンモニウムフルオライドなどフッ素化合物が有用である。酸、フッ素化合物は一当量以上用い、溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの塩素系溶媒類、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒が用いられる。反応は冷却、あるいは加温して行われ、0°Cから120°Cが好適であり、反応時間としては10分から

78時が通常である。アリール基がピロール、インドールの場合にはその窒素原子がトシリ基で保護される場合があるが、トシリ基はアルカリ処理により水素原子に置換できる。アルカリとしては炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど水酸化物が有効である。アルカリは当量以上、通常は過剰に用いられ、アルカリ処理の溶媒としてはジオキサン、エチレンギリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒と水の組み合わせが有用である。反応は通常加熱搅拌して行われ、反応温度は室温から120°Cが好適であり、反応時間は30分から78時間が通常である。

【0019】本発明の2,3-ジアリールキノンは有色で、可視域に光吸收帯を有しており、光照射により吸収帯の増減が観察された。図1にその例を示す。本発明の材料を光記録に用いる場合には光照射前後の吸収強度の変化により記録信号の有無を読み出すことができる。本発明の特徴は、本発明の2,3-ジアリールキノンがキノン部位の酸化還元に由来する電気応答を示す事にある。酸化還元は例えば電解溶液中で酸化還元電位、あるいは、酸化還元電流を測定することにより電気信号として得られる。通常、キノンは1電子還元されてキノンラジカルになる。本発明の2,3-ジアリールキノン類においても有機電解液中でキノンから1電子還元されキノンラジカルとなる酸化還元応答が観察された。本材料はスピニコートあるいは、蒸着などにより薄膜とするか、透明高分子材料に練り込み、あるいは、溶解させて薄膜に成型することもできる。

【0020】

【作用】この2,3-ジアリールキノンは可視域に吸収を有するが光照射によりこの吸収帯が増減する光応答を示した。また、この2,3-ジアリールキノンはキノン部位に由来する酸化還元応答を示した。酸化還元電位、あるいは、酸化還元電流は光照射前と照射後で大きく異なっており、光照射による変化を酸化還元電位、あるいは酸化還元電流として電気信号で読み出すことができた。例えば、実施例17に示すように2,3-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)-5,6-ジメチルベンゾキノンでは、光照射前と照射後で0.06Vの酸化還元電位シフトがみられた。即ち、この発明の2,3-ジアリールキノンは光信号を電気信号に変換する情報記録材料、情報変換材料を提供するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明を実施するための具体的な形態を以下に実施例を挙げて説明する。

【0022】

【実施例】本発明のジアリールキノン化合物の化学構造は、質量分析スペクトル(MS)、核磁気共鳴スペクトル(¹H, ¹³C)により決定した。質量分析スペクトルは直接導入法で測定した。核磁気共鳴スペクトルはテトラメチル

シランを基準物質とし270MHzでCDCl₃中で測定した。光化学測定の光源には500 Wのキセノンランプを使用し、各種ガラスフィルターを通して紫外光、可視光を得た。電気化学測定は支持電解としてテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート(0.1 mol dm⁻³)を含むアセトニトリル中に本実施例の2,3-ジアリールキノンを溶解し、白金電極を使用してサイクリックボルタモグラム測定を行い、第一回目の電位操作の際の酸化還元電位を測定する事により行った。¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, n-ヘキサン中の最長波長側の吸収極大、第一還元電位(V vs Ag/AgClO₄)、2,3-ジハロゲン化キノンを基準とした2,3-ジアリールキノンの收率を表1に示した。実施例1から16で合成した化合物は合成例1にしめた。

【0023】実施例1

2,3-ビス(3-チエニル)ナフトキノンの合成

2,3-ジプロモナフトキノン(252 mg, 0.79 mmol)、(3-チエニル)トリブチルスズ(650 mg, 1.74 mmol)とトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(18 mg, 0.0016 mmol)を無水トルエン(24 ml)に溶かし、120°Cで6時間加熱還流した。この溶液を室温に冷却しエーテルで希釈してろ過し、ろ液を10%フッ化カリウム水溶液と1時間搅拌した。沈殿したトリブチルスズフルオライドをろ過により除去した後に濃縮、カラムクロマトグラムにより精製した。得られた2,3-ビス(3-チエニル)ナフトキノンは赤色粉末でその諸物性を表1に示した。

【0024】実施例2、3、4、5、6

2,3-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリルチエン-3-イル)ナフトキノン(実施例2、化合物2)、2,3-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)ナフトキノン(実施例3、化合物3)、2,3-ビス(N-t-ブチルジメチルシリル-3-インドリル)ナフトキノン(実施例4、化合物4)、2,3-ビス(N-トシリ-3-インドリル)-ナフトキノン(実施例5、化合物5)、2,3-ビス(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)ナフトキノン(実施例6、化合物6)は、(3-チエニル)トリブチルスズを用いる代わりに実施例1と同様にして2-メチル-5-トリメチルシリル-3-(トリブチルスタニル)チオフェン、2-シアノ-1,5-ジメチル-3-(トリブチルスタニル)ピロール、N-(t-ブチルジメチルシリル)-3-(トリブチルスタニル)インドール、(N-トシリ-3-(トリブチルスタニル)インドール、2-メチル-3-(トリブチルスタニル)ベンゾチオフェンをそれぞれ用いて合成した。諸物性は表1に示した。

【0025】実施例7、8、9、10

2,3-ビス(3-チエニル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(実施例7、化合物7)、2,3-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(実施例8、化合物8)、2,3-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-5,6-ジメチルベンゾキノン

ン(実施例9、化合物9)、2,3-ビス(N-t-ブチルジメチルシリル-3-インドリル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(実施例10、化合物10)は2,3-ジプロモナフトキノンを用いる代わりに2,3-ジプロモ-5,6-ジメチルベンゾキノンを用いて、更に(3-チエニル)トリブチルスズを用いる代わりに(トリブチルスタニル)チオフェン、2-メチル-3-(トリブチルスタニル)-5-t-トリメチルシリルチチオフェン、2-シアノ-1,5-ジメチル-3-(トリブチルスタニル)ピロール、N-(t-ブチルジメチルシリル)-3-(トリブチルスタニル)インドールをそれぞれ用いて反応させた以外は実施例1と同様にして合成した。物性は表1に示した。

【0026】実施例11

2,3-ビス(2-メチルベンゾチオフェン-4-イル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(化合物11)は2,3-ジプロモナフトキノン(254 mg, 0.8 mmol)、2-メチルベンゾチオフェン-3-硼酸(334 mg, 1.74 mmol)とトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(18 mg, 0.0016 mmol)をエチレングリコールジメチルエーテル(24 ml)に溶かし、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え6時間加熱還流して合成した。この溶液を20°Cに冷却しエーテル抽出した後に濃縮、カラムクロマトグラムにより精製して2,3-ビス(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)-5,6-ジメチルベンゾキノンを67%の収率で得た。

【0027】実施例12

2-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-3-(2-メチル-5-t-トリメチルシリルチオフェン-3-イル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(化合物12)は2,3-ジプロモ-5,6-ジメチルベンゾキノンの二つの臭素を段階的に反応させて合成した。まず、2,3-ジプロモ-5,6-ジメチルベンゾキノン151mg(0.0514 mmol)、2-シアノ-1,5-ジメチル-4-トリブチルスタニルピロール210 mg (0.514 mmol)とテトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム12 mg (0.01 mmol)をトルエン16 mlに溶かし、80°Cで4時間加熱攪拌して反応させた。反応混合物を20°Cに冷却した後、エーテルで希釈してセライトろ過し、飽和フッ化カリウム水溶液で処理した。沈殿したトリブチルチンフルオライドをろ過により除去した後にエーテル層を濃縮し、カラムクロマトグラムにより精製して3-ブロモ-2-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-5,6-ジメチルベンゾキノン104 mgを得た(収率62%)。3-ブロモ-2-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-5,6-ジメチルベンゾキノン116 mg (0.498 mmol)、2-メチル-5-t-トリメチルシリル-3-トリブチルスタニルチオフェン232 mg (0.506 mmol)、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム11 mg (0.01 mol)の無水トルエン溶液を100°Cで2日加熱攪拌して反応させた。反応混合物を室温に冷却した後、エーテルで希釈してセライトろ過し、飽和フッ化カリウム水溶液で処理した。沈殿したトリブチルチンフルオライドをろ過により除去した後にエーテル層を濃縮し、カラムクロマトグラムにより精製して2-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-3-(2-メチル-5-t-トリメチルシリルチオフェン-3-イル)-5,6-ジメチルベンゾキノン184 mgを得た(収率88%)。物性は表1に示した。

【0028】実施例13、14
2-(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)-3-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(実施例13、化合物13)と2-(N-p-トルエンスルホニル-3-インドリル)-3-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-5,6-ジメチルベンゾキノン(実施例14、化合物14)は2,3-ジプロモ-5,6-ジメチルベンゾキノンの二つの臭素を段階的に反応させて合成した。-置換体3-ブロモ-2-(2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ピロリル)-5,6-ジメチルベンゾキノンを実施例12と同様の方法で合成し、これと2-メチル-5-t-トリメチルシリル-3-トリブチルスタニルチオフェンを用いた以外は実施例12と同様の方法で2-メチル-3-トリブチルスタニルベンゾチオフェン、N-p-トルエンスルホニル-3-トリブチルスタニルインドールをそれぞれ反応させて化合物13及び化合物14を合成した。物性は表1に示した。

【0029】実施例15
2,3-ビスインドロ-3-イルナフトキノン(化合物15)は実施例4で得られた2,3-ビス(N-t-ブチルジメチルシリル-3-インドリル)ナフトキノンのt-ブチルジメチルシリル基を水素原子に置換することにより合成した。2,3-ビス(N-t-ブチルジメチルシリル-3-インドリル)ナフトキノン128 mgをテトラヒドロフラン10 mlに溶解し、3当量のテトラブチルアンモニウムフルオライドを加え0°Cで2時間攪拌処理することによって、t-ブチルジメチルシリル基を水素原子に置換した。反応混合物を濃縮し、エーテルで抽出した後、カラムクロマトで処理して2,3-ビスインドロ-3-イルナフトキノンを収率32%で得られた。2,3-ビスインドロ-3-イルナフトキノンの物性は表1に示した。

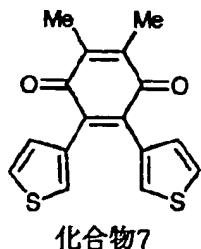
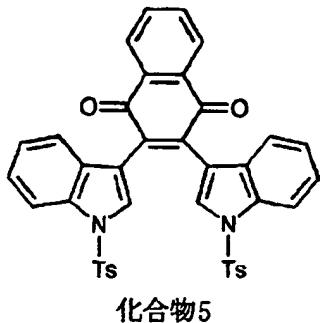
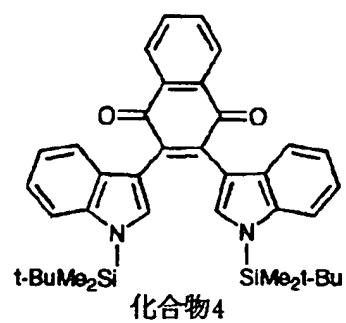
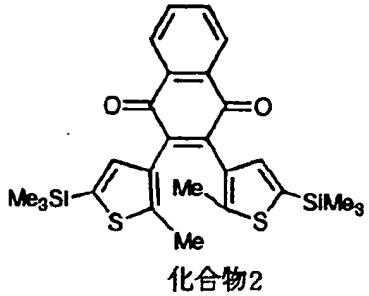
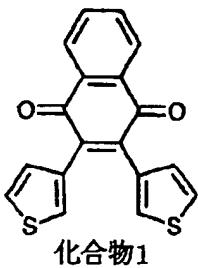
【0030】実施例16

2,3-ビスインドロ-3-イルナフトキノンを実施例5で得られた2,3-ビス(N-tシリル-3-インドリル)ナフトキノンのトシリル基を水素原子に置換して合成した。2,3-ビス(N-tシリル-3-インドリル)ナフトキノンをジオキサンに溶解し、4当量の飽和炭酸カリウム水溶液を加え6時間還流攪拌することによって、トシリル基を水素原子に変換した。反応混合物を濃縮し、エーテル抽出して濃縮物をカラムクロマトで精製して収率65%で2,3-ビスインドロ-3-イルナフトキノンを得た。得られた2,3-ビスインドロ-3-イルナフトキノンの物性は実施例15で得られたものと一致した。

【0031】

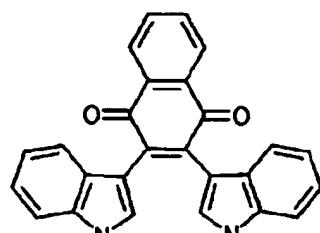
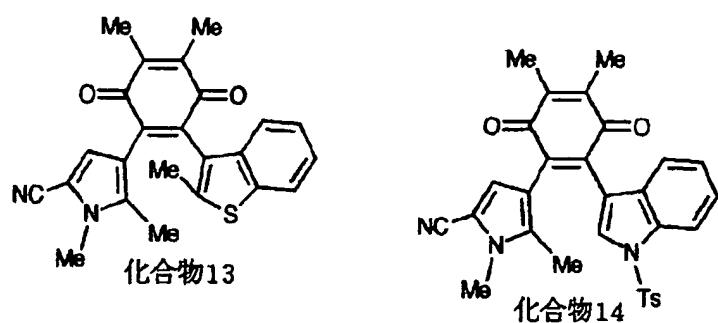
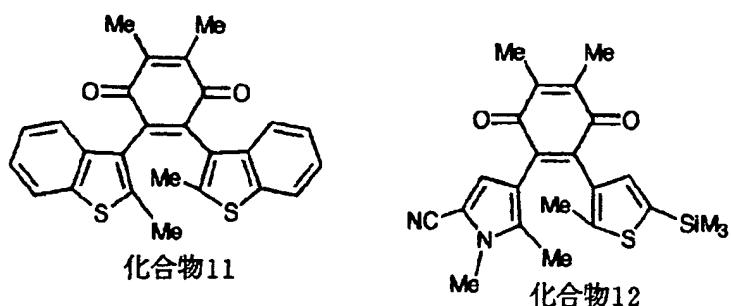
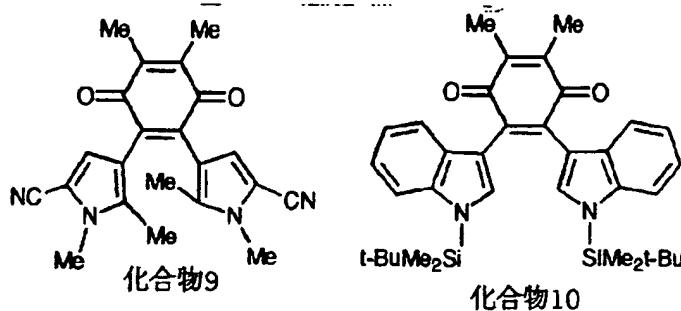
【化7】

合成例 1 (続く)



【0032】

合成例 1 (続き)



【0033】

表1 (続く)

実施例	H NMR (δ ppm)	C NMR (δ ppm)	MS (M ⁺)	吸収極大 (nm)	酸化還元電位 (V)	合成收率 (%)
1	6.77(2H, dd), 7.20(2H, dd), 7.37(2H, dd), 7.78(2H, dd), 8.18(2H, dd)	124.4, 126.6, 128.7, 129.4 132.1, 133.0, 133.8, 139.8 184.4	322	420	-0.92	71
2	0.21(18H, s), 2.11(6H, s), 6.63(2H, s), 7.78(2H, m)	0.2, 14.5, 126.6, 131.8 132.3, 133.7, 136.1, 142.7, 144.7, 184.1	494	430	-0.94	60
3	1.88(6H, s), 3.62(6H, s), 6.86(2H, s), 7.78(2H, s), 8.15(2H, s)	12.1, 32.8, 104.1, 113.7, 115.1, 121.0, 126.7, 132.1, 133.9, 134.9, 140.2, 184.1	394	468	-0.99	67
4	0.49(12H, s), 0.85(18H, s), 6.74(2H, t), 6.92(2H, t), 7.03(2H, d), 7.27(2H, d), 7.49(2H, s), 8.21(2H, dd)	4.0, 19.1, 26.1, 112.4, 113.6, 119.9, 120.7, 121.2, 126.4, 129.2, 132.8, 133.2, 135.8, 137.5, 140.7, 185.2	616	470	-0.96	37
5	2.32(6H, s), 6.82(2H, t), 7.01(2H, d), 7.08(2H, t), 7.14(4H, d), 7.50(4H, d), 7.71(2H, s), 7.74(2H, d) 7.81(2H, q), 8.22(2H, q)		696	481	-0.92	71

【0034】

【表2】

実施例	H NMR (δ ppm)	C NMR (δ ppm)	MS (M ⁺)	吸収極大 (nm)	酸化還元電位 (V)	合成收率 (%)
6	1.95(3H, s), 2.28(3H, s), 6.92(1H, t), 7.08(1H, t), 7.16-7.32(4H, m), 7.54(1H, d), 7.63(1H, dd), 7.83-7.85 (2H, m), 8.24-8.27(2H, m) (立体異性体混合物)	15.7, 15.8, 121.6, 121.9, 122.2, 123.5, 123.6, 123.9, 124.1, 124.5, 125.6, 125.8, 126.2, 127.0, 132.3, 133.9, 134.0, 134.1, 167.8, 137.9, 138.5, 138.8, 139.4, 140.6, 140.7, 143.7, 144.2, 183.4, 183.6	450	472	-0.95	67
7	2.12(6H, s), 6.70(2H, dd), 7.16(2H, dd), 7.25(2H, dd)	12.68, 124.3, 128.2, 129.3, 132.9, 137.1, 140.8, 186.7	300	412	-0.98	73
8	0.19(18H, s), 2.02(6H, s), 2.12(6H, s), 6.57(2H, s)	0.2, 12.7, 14.5, 131.7, 135.9, 136.5, 139.9, 140.9, 144.4, 186.5	318	424	-0.96	65
9	1.82(6H, s), 2.10(6H, s), 3.59(6H, s), 6.52(2H, s)	11.9, 12.6, 32.7, 103.7, 113.6, 114.8, 120.8, 134.6, 137.4, 140.9, 186.3	372	468	-0.94	90
10	0.46(12H, s), 0.82(18H, s), 2.16(6H, s), 6.70(2H, t), 6.91(2H, t), 7.25-7.27(4H, m)	4.1, 12.9, 19.0, 26.1, 112.2, 113.6, 120.6, 121.2, 129.2, 135.3, 140.6, 140.7, 187.6	594	458	-0.96	48

【0035】

【表3】

表1 (続く)

11	1.90(3H, s), 2.20(6H, s), 2.23(3H, s), 6.21(1H, t), 7.12(1H, d), 6.64(1H, t), 7.17-7.26(3H, m), 7.52(1H, d), 7.61(1H, dd)	12.8, 12.9, 15.6, 15.7, 121.6, 121.8, 122.2, 122.2, 123.5, 123.6, 123.9, 125.5, 125.7, 137.5, 137.8, 138.8, 139.4, 140.3, 140.4, 141.0, 141.5, 141.5, 141.6, 185.7, 185.9	428	475	-0.95	64
12	1.67(3H, s), 2.04(3H, s), 2.11(6H, s), 3.52(3H, s) 6.53(1H, s), 6.65(1H, s)	0.2, 11.5, 12.7, 14.7, 32.6, 103.7, 113.7, 114.8, 121.2, 131.8, 135.1, 136.3, 136.5, 137.8, 139.1, 140.8, 141.1, 143.8, 186.2, 186.7	422	434	-0.99	55
13	1.79(3H, s), 2.12-2.17(9H, m), 3.45(3H, s), 6.33(1H, s), 7.12-7.15(1H, m), 7.18-7.24 (2H, m), 7.67-7.71(1H, m)	12.7, 12.8, 12.9, 15.9, 32.6, 103.7, 113.6, 114.5, 120.4, 121.8, 122.0, 123.7, 124.1, 126.0, 135.2, 138.0, 138.4, 139.1, 139.1, 140.3, 141.0, 141.5, 185.6, 186.4	400	452	-0.97	57
14	1.59(3H, s), 2.14(6H, s), 2.36(3H, s), 3.31(3H, s), 6.56(1H, s), 6.79(2H, d), 7.00(1H, t), 7.20(1H, t), 7.27(3H, d), 7.66(1H, s), 7.78(2H, d), 7.91(1H, d)	12.0, 12.7, 12.8, 21.6, 32.4, 104.0, 113.5, 113.6, 114.6, 115.0, 120.7, 121.0, 122.9, 124.6, 126.9, 128.1, 129.0, 130.0, 134.3, 134.8, 135.1, 135.2, 137.1, 141.1, 141.2, 145.4, 185.7, 186.4	523	458	-0.97	55

【0036】

【表4】

表1 (続き)

15	6.75(2H, t), 6.91(2H, t), 7.05(2H, d), 7.26(2H, d), 7.43(2H, s), 8.22(2H, dd)	112.6, 114.0, 120.0, 121.7, 121.8, 126.4, 129.2, 133.2, 133.5, 136.1, 136.1, 141.4, 186.0	388	482	-0.97	32
----	---	---	-----	-----	-------	----

【0037】実施例17

実施例8で得られた2,3-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)-5,6-ジメチルベンゾキノンをn-ヘキサンに溶かし吸収スペクトルを測定したところ波長424nmにモル吸光係数 1866 の吸収極大を示した。この溶液に波長450 nmの光(500Wキセノンランプ光を干渉フィルターで分光)を10分照射したところ、424nmの吸収帶は減少した。結果を図1に示した。支持電解質としてテトラブチルアンモニウムトラフルオロボレート(0.1 mol dm^{-3})を含むアセトニトリル中で酸化還元電位を測定したところ、キノンからキノンラジカルに1電子還元される第一還元電位が -0.96 V (参照電極: Ag/AgClO₄)であった。光照射後はキノンからキノンラジカルに還元される電位が -0.90 Vに変化し、還元電流は減少した。その他の2,3-ジアリールキノンのヘキサン溶液中の吸収極大、アセトニトリル中の第一還元電位は表1に示す。2,3-ジアリールキノンは光照射により可視域の吸収の減少と還元電流の減少が観察された。

【0038】

【発明の効果】本発明の一般式(1)で示される2,3-ジアリールキノンは光応答機能と電気応答機能を合わせ持ち、しかも光反応による酸化還元電位の変化が十分大きな化合物であるため、本発明は光-電気機能材料として有用な材料を提供する事ができる。本発明の2,3-ジアリールキノンを電極上に固定すると、光照射による酸化還元電位の変化を電気信号として取り出せる。即ち、光信号を電気信号に変換する。従って、光信号を電気信号に変換するセンサー、光信号によりインプットし電荷信号によりアウトプットするメモリーやトランスデューサとして動作するデバイスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】2,3-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)-5,6-ジメチルベンゾキノンをn-ヘキサンに溶かした溶液の波長450 nmの光の照射前後の吸収スペクトルを示す線図である。

【図1】

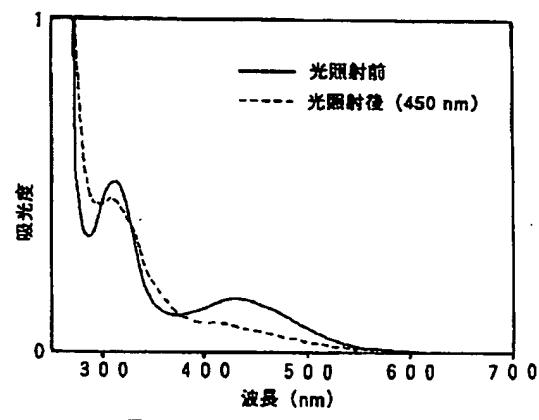


図1 ジアリールキノンの光応答

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 07 D 409/08
// C 09 K 3/00

識別記号

2 0 7

庁内整理番号

F I

C 07 D 409/08
C 09 K 3/00

技術表示箇所

2 0 7
C